

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-184266

(43)Date of publication of application : 12.08.1991

(51)Int.CI.

H01M 4/86

H01M 8/10

(21)Application number : 01-323624

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 13.12.1989

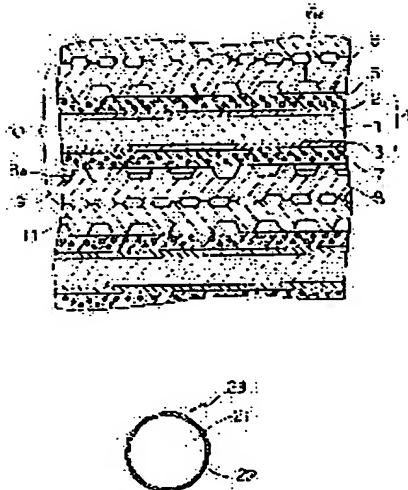
(72)Inventor : SUZUKI NOBUKAZU

## (54) FUEL CELL WITH SOLID ELECTROLYTE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the operating performance by allowing a porous catalyst layer to contain fine particles for attaching ion exchange resin to the surface, and thereby securing a sufficient path for material transfer without decreasing the effective reaction area.

**CONSTITUTION:** Catalyst electrodes 2, 3 are formed from a porous substance in which electroconductive fine particles, for ex: carbon fine particles, bearing the catalyst such as Pt, Pd, or alloy thereof are held by a hydrophobic resin binder such as polytetrafluoroethylene. Further, fine particles 21 which bear attached ion exchange resin 22, for ex. perfluorocarbonsulphonic acid resin- Naffion-, is included as an electrode constituent element. Thus a path for material transfer in a gas diffusion electrode can be secured sufficiently without dropping the three-dimensional reaction region, and now it is practicable to move stably the reaction gas to interfere with electrode reaction or reactive products to lead to easy enhancement of the electrode characteristic (reduction of polarization voltage).



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-184266

⑬ Int. Cl. 5

H 01 M 4/86  
8/10

識別記号

庁内整理番号

B 7623-5H  
9062-5H

⑭ 公開 平成3年(1991)8月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 固体電解質型燃料電池

⑯ 特願 平1-323624

⑰ 出願 平1(1989)12月13日

⑱ 発明者 鈴木 信和 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代理人 弁理士 須山 佐一

## 明細書

## 1. 発明の名称

固体電解質型燃料電池

## 2. 特許請求の範囲

(1) 触媒を担持した導電性微粒子が疎水性結合剤により保持された多孔質触媒層を有する一対のガス拡散電極と、これら一対のガス拡散電極によって挟持されたイオン伝導性固体電解質層とを具備する固体電解質型燃料電池において、

前記多孔質触媒層が、表面にイオン交換樹脂を付着させた微粒子を含有することを特徴とする固体電解質型燃料電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【発明の目的】

## (産業上の利用分野)

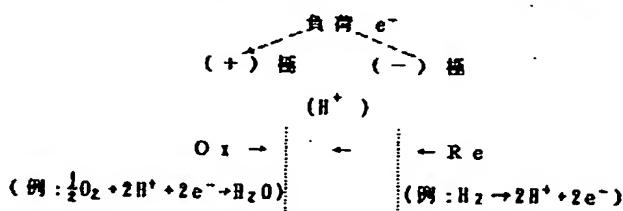
本発明は、イオン伝導性固体電解質層を有する燃料電池に関する。

## (従来の技術)

近年、高効率のエネルギー変換装置として、燃料電池が注目を集めている。燃料電池は、一般

に電極反応に寄与するイオン種を含む電解質層を、電極反応で交換しないで電子の授受が行え、かつ反応物質が移行できる正負2種類の電極によって挟持することによって素電池を形成し、この素電池の複数を集電板を介して積層することによって構成される。上記電極は、起電反応を生じさせる場所を提供するものであることから、通常多孔質体によって構成されており、かつ起電反応に寄与する触媒を含む触媒電極として使用されている。

このような燃料電池における反応系のフローは、イオン種が酸性かアルカリ性かで異なり、たとえば酸性の場合には、以下に示すフローによって反応が進み、(+)極側で生成物(水)が生ずる。



ところで、上記したような燃料電池のうち、電解質層をプロトン伝導性の固体高分子電解質(SO

## 特開平3-184266 (2)

-lid Polymer Electrolyte) とした燃料電池（以下、SPE燃料電池と記す）は、コンパクトな構造で高出力密度であり、かつ簡略なシステムで運転が可能なことから、宇宙用や車両用の移動用電源として注目されている。

このようなSPE燃料電池の性能向上を目的として、(+)および(-)側の触媒電極に用いられるガス拡散電極に対して以下のような改良がなされてきた。

たとえばプロトン伝導体であるバーフルオロカーボンスルファン酸樹脂のようなイオン交換樹脂の溶液をガス拡散電極に塗布し、該イオン交換樹脂をガス拡散電極中に含有させることによって、反応領域を電解質膜と電極との界面のみから三次元的に増大させ、電極性能を向上させる試みがなされている。また、イオン交換樹脂溶液に触媒金属を含有させ、これとフッ素樹脂溶液との混合液を電解質膜に塗着させることによって触媒電極を形成し、同様に反応領域を三次元的に増大させる試み（特開昭61-295387号公報、同61-295388

号公報参照）などが検討されてきた。

### （発明が解決しようとする課題）

上述したように、プロトン伝導性のイオン交換樹脂を含有させたガス拡散電極を用いることにより、三次元的な反応領域を増大でき、これが実効的な反応面積の増大につながって、SPE燃料電池の電極性能を向上させることが可能となる。

しかしながら、その半面電子伝導性を持たないイオン交換樹脂が反応サイトを被覆するために、内部抵抗が増大するという欠点を有していた。また、この反応サイトの被覆は、電極の細孔構造を狭小にし、電極反応に関与する水素や酸素などの反応ガスや水などの反応生成物の物質移動を阻害することによって、特性低下の要因となっていた。

本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、実効的な反応面積を減少させることなく、充分な物質移動の通路を確保することによって、性能向上を図った固体電解質型燃料電池を提供することを目的としている。

### 〔発明の構成〕

#### （課題を解決するための手段）

すなわち本発明の固体電解質型燃料電池は、触媒を担持した導電性微粒子が疎水性結合剤により保持された多孔質触媒層を有する一対のガス拡散電極と、これら一対のガス拡散電極によって挟持されたイオン伝導性固体電解質層とを具備する固体電解質型燃料電池において、前記多孔質触媒層が表面にイオン交換樹脂を付着させた微粒子を含有することを特徴としている。

本発明における多孔質触媒層は、イオン交換樹脂を付着・担持した微粒子を構成要素とし、上記微粒子と触媒を担持した導電性微粒子とを疎水性結合剤によって多孔質状に保持したものである。

本発明において使用するイオン交換樹脂としては、通常、種々の電気化学装置（燃料電池、水電解槽、食塩電解槽など）にイオン交換樹脂膜として用いられているような、耐アルカリ性、耐酸性、耐熱性に富むものが好ましい。その中でも特に、含フッ素高分子を骨格とするイオン交換樹脂、たとえばバーフルオロカーボンスルファン酸樹脂な

どが好適である。

また、上記イオン交換樹脂の担持体となる微粒子は、特にその素材が限定されるものではなく、有機材料、無機材料のいずれをも使用することが可能であるが、たとえばナイロン12（商品名）やスチレン系樹脂などの耐薬品性を有する有機樹脂からなる粒径1～100μm程度の粒子が好ましい。上記微粒子にイオン交換樹脂を付着させる方法としては、イオン交換樹脂を溶液化し、ディップ法や蘸過法といった一般的な被覆方法を用いることが可能であり、これらにより容易に付着・担持させることができる。

このようなイオン交換樹脂を担持した微粒子は、多孔質触媒層中に1～10重量%程度の割合で含有させることが好ましい。このイオン交換樹脂を担持した微粒子の含有量が1重量%未満では反応領域を充分に増大させることができず、また10重量%を超えると内部抵抗が増大して電極特性を逆に低下させてしまう。

### （作用）

本発明の固体電解質型燃料電池においては、多孔質触媒層内にイオン交換樹脂を付着させた微粒子を構成成分として含有させている。これにより、三次元的な反応領域を低下させることなく、ガス拡散電極中の物質移動に要する通路を充分に確保することができ、電極反応に関与する反応ガスや反応生成物を安定して移動させることができとなる。したがって、電極特性の向上（分極電圧低減）が容易に図れる。

#### （実施例）

以下、本発明の固体電解質型燃料電池を SPE 燃料電池に適用した実施例について図面を参照にして説明する。

第1図は、本発明の一実施例の SPE 燃料電池の要部を示す断面図である。同図中、1はイオン伝導性を有する固体電解質膜であり、たとえばパーカーフルオロカーボンスルフォン酸樹脂・ナフィオン（商品名、デュポン社製）などのプロトン伝導性を有する固体高分子膜によって構成されている。この電解質膜1の両表面上には、（-）側触媒電

極2と（+）側触媒電極3とが一体的に形成されており、これらによって素電池4が構成されている。

これら触媒電極2、3は、多孔質状態のガス拡散電極であり、多孔質触媒層とガス拡散層の両方の機能を兼ね備えるものである。これら触媒電極2、3は、白金、パラジウムあるいはこれらの合金などの触媒を担持した導電性微粒子たとえばカーボン微粒子をポリテトラフルオロエチレンのような疎水性樹脂結合剤により保持した多孔質体によって構成されており、さらにイオン交換樹脂たとえばパーカーフルオロカーボンスルフォン酸樹脂・ナフィオンを付着・担持した微粒子を電極構成要素として含んでいる。

また、（-）側触媒電極2の他方の面には、多孔質カーボン支持体5を介して、燃料ガスたとえば水素ガスの通路となる溝6aが形成された導電性物質たとえばカーボンからなる集電板6が配置されている。また、（+）側触媒電極3の他方の面には、多孔質導電性疎水層7を介して、酸化剤

ガスたとえば酸素ガスの通路となる溝8aが形成された導電性物質たとえばカーボンからなる集電板8が配置されている。

さらに、（+）側触媒電極3に酸化剤ガスを供給すると、反応生成物たとえば水が（+）側触媒電極3側に生じるため、電解液や液状反応生成物の移動通路となるウイック9が、（+）側触媒電極3側の集電板8に設けられた溝8b内に形成されている。

そして、電解質膜1、（+）側および（-）側触媒電極2、3および集電板6、8などによって、燃料電池の電池ユニット10が構成されている。なお、図中11は上記燃料電池のユニット10を直列に積層してスタックを構成する場合の電池の作動温度を制御するための冷却水通路である。

次に、上記構成の SPE 燃料電池の具体例について説明する。

#### 実施例1

まず、ナイロン12からなる平均粒径 5~6μm の有機樹脂微粒子の表面に、イオン交換樹脂とし

てナフィオンをディップ法によって被覆した。得られた微粒子は、第2図に示すように、有機樹脂微粒子21の表面にイオン交換樹脂膜22が均一に付着（被覆）されたイオン交換樹脂付着粒子23であった。

次に、上記イオン交換樹脂付着粒子23重量部と、触媒としての白金が10重量%添加されたカーボンブラック50重量部と、疎水性樹脂結合剤としてポリテトラフルオロエチレン樹脂を分散液で40重量部とに対し、この分散液の約10倍の水を添加し、これを充分に混合した後、滤過、乾燥して疎水性樹脂結合剤とイオン交換樹脂付着粒子と触媒担持素微粒子とが均一に混合された混合物を得た。

次いで、上記混合物をさらに充分に混練して、ポリテトラフルオロエチレン樹脂を微細化させて全体が球状をなす球状物を得た。次に、この球状物をローラでシート化して多孔質状態の触媒層シートを作製した。この後、この触媒層シートを 320 °C の窒素ガス中で熱処理してガス拡散電極を得た。

このようにして得たガス拡散電極を（+）側お

特開平3-184266 (4)

より(-)側の触媒電極2、3として用い、この2枚の触媒電極2、3で電解質膜1となるナフィオン膜を挟み込み、温度120°C～130°C、圧力100kg/cm<sup>2</sup>の条件でホットプレスし一体化することにより電極・電解質膜複合体Aを得た。

次に、このようにして得た電極・電解質膜複合体Aを素電池4として用いて、上記構成のSPE燃料電池を組み立てた。

また、本発明との比較として、ナフィオンで被覆した微粒子を用いない以外は上記実施例1と同様にして作製した電極・電解質膜複合体B(比較例1)および上記比較例1のガス拡散電極にナフィオン溶液を塗布して作製した電極・電解質膜複合体C(比較例2)とをそれぞれ用い、実施例1と同様にしてSPE燃料電池を組み立てた。

これら実施例および比較例のSPE燃料電池の電流・電圧特性を評価するために、それぞれ運転試験を行った。なお、試験条件は、温度80°C、圧力5atm、燃料ガス/水素、酸化剤ガス/酸素である。その結果を第3図に示す。

このようにして作製したSPE燃料電池の電流・電圧特性を実施例1と同一条件下で評価したところ、実施例1のSPE燃料電池とはほぼ同じ優れた特性が得られた。

なお、上記各実施例では触媒として白金を用いたが、パラジウムや白金とパラジウムとの合金を用いた系についても同様な効果が得られた。

また、上記実施例では本発明をSPE燃料電池に適用した例について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、イオン伝導性固体電解質膜を用いる各種燃料電池に適用可能である。

【発明の効果】

以上説明したように本発明の固体電解質型燃料電池によれば、ガス拡散電極中の物質移動に要する通路を十分に確保した上で、反応領域を三次元的に増大させることを可能としているため、電極特性を確実に向上させることが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例のSPE燃料電池の要部を示す断面図、第2図は第1図の燃料電池に

第3図から明らかなように、実施例1によるSPE燃料電池は、比較例1、2によるSPE燃料電池に比べて、電流・電圧特性に優れていることが分る。これは、イオン交換樹脂を電極内に存在させる方法として、イオン交換樹脂で被覆した微粒子を電極構成要素として含有させているため、移動物質の通路が充分に確保されたことによる。

実施例2

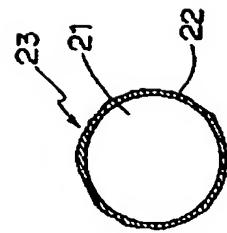
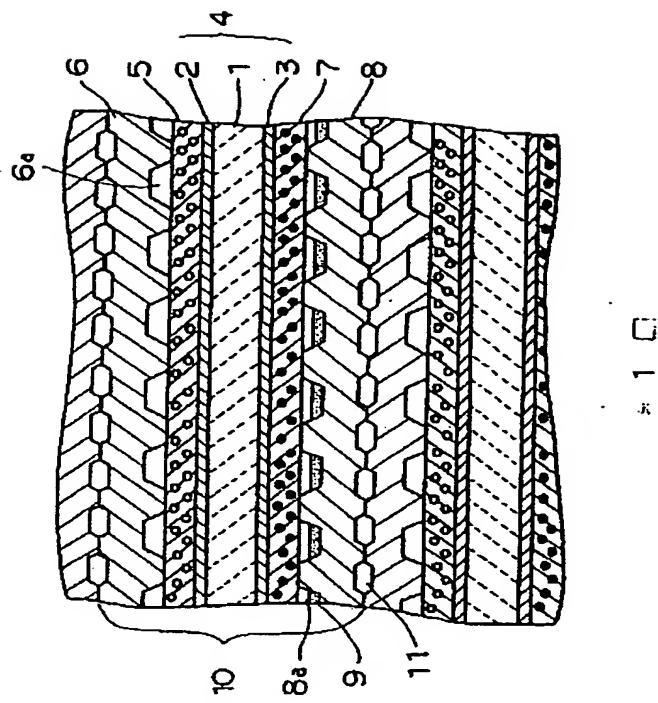
実施例1で作製した疎水性樹脂結合剤とイオン交換樹脂付着微粒子と触媒担持炭素微粒子とが均一に混合された混合物に、さらに造孔剤として炭酸水素アンモニウムを80重量部添加し、均一に混合した。次いで、この混合物を用いて実施例1と同様にして触媒層シートを作製し、この触媒層シートに一旦100°Cで熱処理を施して造孔剤を気化させた後、320°Cの空素ガス中で熱処理してガス拡散電極を得た。

そして、このようにして得たガス拡散電極を用いて実施例1と同一条件で電極・電解質膜複合体Dを作製し、同様にSPE燃料電池を組み立てた。

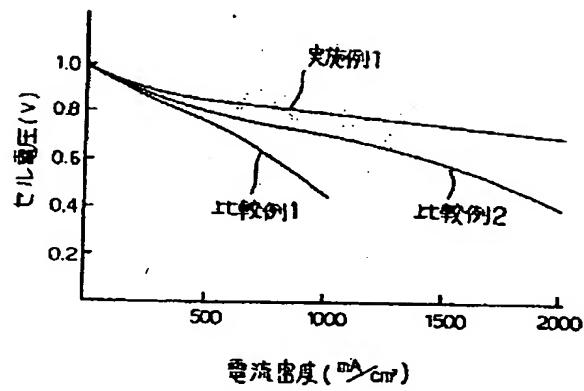
使用したイオン交換樹脂膜付着微粒子を説明するための図、第3図は本発明の実施例および比較例のSPE燃料電池における電流・電圧特性を示す図である。

1……電解質膜、2……(-)側触媒電極、3……(+)側触媒電極、4……素電池、5……多孔質カーボン支持体、6、8……集電板、7……多孔質導電性樹脂膜、21……有機樹脂微粒子、22……イオン交換樹脂膜、23……イオン交換樹脂膜付着微粒子。

出願人 株式会社 東芝  
代理人弁理士 須山 佐一



第2図



第3図